

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. August 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/064503 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08J 3/20, 3/22,  
C08K 3/34, 7/00, 9/04, C08L 77/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH03/00077

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. Januar 2003 (30.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
PCT/CH02/00052 30. Januar 2002 (30.01.2002) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): EMS-CHEMIE AG [CH/CH]; Reichenauerstrasse,  
CH-7013 Domat/Ems (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PRESENZ, Ulrich  
[DE/CH]; Tignuppa, CH-7014 Trin (CH). SUTTER,  
André, Marcus [CH/CH]; Sculmserstrasse 8, CH-7402  
Bonaduz (CH).

(74) Anwalt: HEUSCH, Christian; OK pat AG, Chamer-  
strasse 50, CH-6300 Zug (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PI, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYAMIDE NANOCOMPOSITES, CORRESPONDING PACKAGING  
MATERIALS AND MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYAMID-NANOCOMPOSITES, ENTSPRECHENDEN VER-  
PACKUNGSMITTELN UND FORMKÖRPERN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of polyamide nanocomposites made from base polymers com-  
prising aromatic components and organically-modified phyllosilicates in a double-screw extruder with a front-feeder and a side-  
feeder. Said method is characterised in that a portion (A) from 8 to 15 wt. % of a granulate of the base polymer is introduced in the  
front-feeder of the double-screw extruder and the main portion (B) of said granulate of the base polymer is introduced by means of  
the side feeder of the double-screw extruder and that 2 to 8 wt. % of the modified phyllosilicate is introduced into the melt of the  
granulate portion (A) of the base polymer, whereby the wt. % proportions relate to the finished polyamide nanocomposite. Accord-  
ing to the invention, packaging materials with high UV absorption and improved gas and aroma barrier effect can be produced by  
said method. Furthermore, the corresponding packagings the use thereof and moulded bodies produced by means of said method  
are disclosed.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocompositen aus aromatische Komponenten enthaltenden  
Basispolymeren und aus organisch modifizierten Schichtsilikaten in einem Doppelschnecken-Extruder mit einem Einzug und einem  
Sidefeeder. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Teil (A) von 8 bis 15 Gew.-% eines Granulats des  
Basispolymeren in den Einzug des Doppelschnecken-Extruders dosiert und der Hauptteil (B) dieses Granulats des Basispolymeren  
über den Sidefeeder des Doppelschnecken-Extruders zugegeben wird, und dass 2 bis 8 Gew.-% des modifizierten Schichtsilikats  
in die Schmelze des Granulatanteils (A) des Basispolymeren dosiert werden, wobei sich die Angaben in Gew.-% auf das fertige  
Polyamid-Nanocomposit beziehen. Erfindungsgemässe Verpackungsmittel mit hoher UV Absorption, sowie verbesserter Gas- und  
Aromabarriere sind mit dem genannten, erfindungsgemässen Verfahren hergestellt. Zudem werden entsprechende Verpackungen  
sowie deren Verwendung und durch die Verwendung des erfindungsgemässen Verfahrens hergestellte Formkörper offenbart.



WO 03/064503 A1

5

10

15

20      **Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites, entsprechenden Verpackungsmitteln und Formkörpern**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites aus Polyamiden und Schichtsilikaten entsprechend dem Oberbegriff des unabhängigen Anspruchs 1. Gemäss dem vorliegenden, erfindungsgemässen Verfahren hergestellte Polyamid-Nanocomposites können zur Herstellung von transparenten Verpackungsmitteln, insbesondere von Verpackungsmitteln mit hoher UV Absorption, sowie verbesserten Gas- und Aromabarrieren verwendet werden. Zudem bieten die erfindungsgemäss hergestellten Polyamid-Nanocomposites die Möglichkeit der Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren, etc. auch mit grösserer Dicke bzw. Wandstärke.

- 2 -

Im Kunststoffbereich versteht man unter Nanocomposit-Materialien Polymerformulierungen, welche fein dispergierte Schichtsilikate, z.B. Clay- bzw. Tonmineralien innerhalb der Polymermatrix aufweisen. Wichtig dabei ist, dass die Schichtsilikate bis zu den einzelnen Schichten exfoliiert, d.h. aufgespalten und  
5 diese dann dispergiert werden. Die Eigenschaften solcher Nanocomposites sind bereits in zahlreichen Patentschriften und Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Es ist bekannt, dass fein verteilte Tonmineralien oder Schichtsilikate dem Composit verbesserte Eigenschaften verleihen, wie erhöhte mechanische Festigkeiten, verbesserte Barriereigenschaften unter anderem gegen Sauerstoff und  
10 Kohlendioxid. Die Verbesserung der Eigenschaften einer Polymermatrix mittels fein verteilten Tonmineralien ist z.B. in den Patenten US 4,739,007 und US 4,810,734 eingehend beschrieben.

Im Verpackungssektor haben Nanocomposites ebenfalls schon Einzug gehalten.  
15 Bei Verpackungsfolien bewirken die exfoliierten Tonmineralien eine gehemmte Diffusion von Gasmolekülen wie Sauerstoff, Kohlendioxid oder Aromastoffen durch das Verpackungsmaterial.

Polyamide haben sich als bevorzugte thermoplastische polymere Werkstoffe im  
20 Verpackungsbereich schon seit Jahren etabliert. Einer der Hauptgründe dafür besteht in dem Eigenschaftsprofil dieser Werkstoffklasse, wie gute Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Kohlendioxid, sowie den hervorragenden mechanischen Eigenschaften der aus Polyamid hergestellten Verpackungsfolien. Beim Einsatz von aliphatischen Polyamiden als Matrix für Nanocomposit-Materialien  
25 ist eine Reduktion der Transparenz zu beobachten, da diese Nanocomposit-Füllstoffe die Kristallisation der aliphatischen Polyamide erhöhen können, was wiederum die Transparenz solcher Produkte stark beeinträchtigen kann.

Ein angestrebtes Ziel im Verpackungsbereich ist das Polyamid-Nanocomposit als  
30 Teil von Mehrschichtfolien in Kombination mit anderen Polymeren wie z.B. Polyolefinen einzusetzen. Mehrschichtfolien, welche aus verschiedenen Polymertypen mit gegenseitiger schlechter Adhäsion aufgebaut sind, können durch geeignete Haftvermittlungsschichten fest verbunden werden. Aus solchen Mehr-

schichtverbundfolien lassen sich die verschiedensten Verpackungsprodukte herstellen, wie Behälter, Flaschen, Beutel, thermoformbare Produkte, Tuben etc.. Die Produkte können gefärbt, lichtdurchlässig oder transparent gestaltet werden. Um die verschiedensten Produkte erfolgreich vermarkten zu können, spielt  
5 die Präsentation dieser Produkte gegenüber den Käufern eine zunehmend wichtigere Rolle. Damit die Kunden sehen können, was sich in einer Verpackung befindet zeigt sich die Transparenz von Ausschlag gebender Bedeutung. Zahlreiche geeignete Barrierematerialien bestehen aus aliphatischen Polymeren. Solche Verbindungen kristallisieren üblicherweise beim Abkühlungsprozess und er-  
10 geben Verpackungsmaterialien mit verminderter Transparenz. Die Reduktion der Transparenz durch den Kristallisationsprozess lässt sich durch den Einsatz von amorphen, teilaromatischen Polyamiden beheben.

Die Haltbarkeit von verpackten verderblichen Lebensmitteln und anderen Pro-  
15 dukten ist hauptsächlich durch die Sauerstoff Barriere einer Verpackung bestimmt. Für zahlreiche weitere Verpackungsanwendungen spielt jedoch ebenso die UV Barriere eine entscheidende Rolle, da auch UV Strahlen empfindliche Lebensmittel (ähnlich wie Sauerstoff) zu schädigen vermögen. Bei der Lagerung von empfindlichen Lebensmitteln, wie z.B. Fleischwaren in den Kühltheken der  
20 Grossverteiler, sind diese oft schädigenden UV-Strahlen unterworfen, da viele der eingesetzten Lichtquellen auch im UV-Spektrum ausstrahlen.

In der Praxis können zur Verminderung dieses schädlichen Effektes spezielle, teure UV Absorber wie z.B. Tinuvin® 234, ein hydroxy phenyl benzotriazole UV  
25 Absorber von der Firma Ciba Speciality Chemicals Inc., Basel, Schweiz in die Materialien, welche Bestandteil dieser Mehrschichtverbunde darstellen, eingebracht werden. Da diese UV Absorber unter Anwendungsbedingungen migrieren können, erfordert der Einsatz dieser Verbindungen oft eine Zusatzschicht zum Mehrschichtverbund, um die Migration der UV Absorber in das verpackte Er-  
30 zeugnis oder in die Atmosphäre zu verhindern. Das Hinzufügen einer zusätzlichen Schicht zur Mehrschichtfolie ist nicht in allen Fällen möglich, da die Anzahl der produzierbaren Schichten von der Auslegung der Folienextrusionsanlagen bestimmt wird.

Die Verpackung von speziell verderblichen Lebensmitteln mit weiter verlängerter Haltbarkeit lässt sich nicht ohne weiteres mit den gegenwärtig am Markt angebotenen Verpackungssystemen und Additiven lösen. Insbesondere das Ermöglichen einer Kombination aller nachfolgend aufgezählten Eigenschaften in einer  
5 einzigen Verpackung bedarf noch weiterer Verbesserungen. Solche Eigenschaften sind:

- Hochtransparente Verpackungen
  - Hohe mechanische Festigkeiten
  - extrem hohe Gasbarriere gegen Sauerstoff und Kohlendioxid
  - 10 • hohe Aromabarriere
  - hoher UV-Schutz
  - zusätzlich verlängerte Haltbarkeit in Kühltheken
  - Zulassung als Lebensmittelverpackung
- 15 Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites vorzuschlagen, mit welchen unter anderem auch transparente und klare Verpackungsmaterial bzw. Verpackungsmittel mit hohen mechanischen Eigenschaften, hoher Barrierewirkung gegen Sauerstoff und Kohlendioxyd hergestellt werden können, die gleichzeitig auch einen erhöhten  
20 Schutz gegen UV-Strahlen aufweisen.

In Bezug auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites wird diese Aufgabe gemäss den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs 1 gelöst. In Bezug auf ein Verpackungsmittel mit hoher UV Absorption, sowie verbesserter  
25 Gas- und Aromabarriere wird diese Aufgabe gemäss den Merkmalen des Anspruchs 13 gelöst. Zusätzliche erfinderische Merkmale ergeben sich jeweils aus den abhängigen Ansprüchen.

Erfindungsgemäss werden die Polyamid Nanocomposit-Materialien durch Zumischen eines organisch modifizierten Schichtsilikates in einem Compoundierprozess, mittels eines Doppelschnecken-Extruders (z.B. mit einem „WP ZSK 25“ der Firma Werner & Pfleiderer) hergestellt. Für die im Zusammenhang mit der  
30 vorliegenden Erfindung durchgeführten Versuche wurden folgende Schnecken-

geometrien unter Beachtung der jeweiligen prozentualen Anzahl der Schnecken-  
elemente pro Schneckenbereich verwendet:

## 5 Verwendete Schneckengeometrien (Tabelle 1):

	<b>Schnecke D</b> Schneckenbe- reiche			<b>Schnecke E</b> Schneckenbe- reiche			<b>Schnecke F</b> Schneckenbe- reiche		
Schneckenelemente	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>	<b>K</b>	<b>L</b>	<b>M</b>
Förderelemente	86	40	85	53	100	72	70	50	70
Links-Förderelemente (Stau)	-	20	4	7	-	-	-	-	-
Knetblöcke	14	20	7	20	-	8	24	-	9
Knetblöcke nicht fördernd	-	-	-	20	-	-	-	-	-
Knetblöcke links fördernd	-	20	4	-	-	3	6	-	3
Mischelemente links fördernd	-	-	-	-	-	6	-	17	6
Distanzscheiben 1mm	-	-	-	-	-	11	-	23	12

Legende zu Tabelle 1:

Schneckenbereiche: K Einzug bis Dosierung modifiziertes Schichtmineral

10 L Dosierung modifiziertes Schichtmineral bis Sidefeeder

M Sidefeeder bis Düse

Bei Schnecke D ist die Dosierung des modifizierten Schichtminerals in die  
Schmelze nicht möglich.

15 Zur Bestimmung der Foliennote (FN) wird aus dem Granulat eine Flachfolie ex-  
trudiert, z.B. mit einem Plasti-Corder der Firma Brabender. Während 20 Minuten  
wird dabei die Folie an einem optischen System vorbeigeführt, welches die Ver-  
unreinigungen in der Folie detektiert, zählt (Angabe pro m<sup>2</sup>) und deren Grösse  
bestimmt. Solch ein optisches System mit Auswerteprogramm wird von der  
20 Firma OCS GmbH Witten unter der Bezeichnung „Folientest FT4“ vertrieben.

Die Verunreinigungen werden in 10 Grössenklassen (vgl. Tabelle 2) eingeteilt.  
Diese Klassen werden mit unterschiedlichen Gewichtungsfaktoren gewichtet.

**Tabelle 2:**

Grössenklasse [µm]	Gewichtsfaktor (fi)	Grössenklasse [µm]	Gewichtsfaktor (fi)
< 100	0.1	500 - 600	40
100 - 200	1	600 - 700	55
200 - 300	10	700 - 800	100
300 - 400	20	800 - 900	200
400 - 500	30	> 900	350

Die Foliennote berechnet sich nach der folgenden Formel durch addieren der  
 5 Summen der gewichteten Verunreinigungen pro Grössenklasse und dividieren  
 durch 1000.

$$\text{FN} = \frac{\sum_{i=1}^{10} x_i \cdot f_i}{1000} \quad (1)$$

Dabei gilt:  $x_i$  = Verunreinigungen / m<sup>2</sup> / Grössenklasse  
 $f_i$  = Gewichtsfaktoren

- 15 Unter Schichtsilikaten im erfindungsgemässen Sinne werden 1:1 sowie 2:1  
 Schichtsilikate verstanden. In diesen Systemen sind Schichten aus SiO<sub>4</sub>-Tetra-  
 edern mit solchen aus M(O,OH)<sub>6</sub>-Oktaedern in regelmässiger Weise miteinander  
 verknüpft. M steht dabei für Metallionen wie Al, Mg, Fe. Bei den 1:1-Schicht-  
 silikaten sind dabei jeweils eine Tetraeder- und eine Oktaederschicht miteinan-  
 20 der verbunden. Beispiele hierfür sind Kaolin- und Serpentin-Minerale.

- Bei den 2:1 Dreischichtsilikaten sind jeweils zwei Tetraeder- mit einer Oktaeder-  
 schicht kombiniert. Sind nicht alle Oktaederplätze mit Kationen der benötigten  
 Ladung zur Kompensation der negativen Ladung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder sowie der  
 25 Hydroxid-Ionen besetzt, treten geladene Schichten auf. Diese negative Ladung  
 wird durch den Einbau einwertiger Kationen wie Kalium, Natrium oder Lithium  
 oder zweiwertiger Kationen wie Calcium in den Raum zwischen den Schichten

ausgeglichen. Beispiele für 2:1-Schichtsilikate sind Talkum, Glimmer, Vermiculite, Illite sowie Smectite, wobei die Smectite, zu denen u.a. Montmorillonit und Hectorit gehören, sich wegen ihrer Schichtladung leicht mit Wasser quellen lassen. Weiterhin sind die Kationen leicht für Austauschprozesse zugänglich.

5

Die Schichtdicken der Schichtsilikate betragen vor der Quellung üblicherweise 0.5 nm bis 2.0 nm, ganz besonders bevorzugt 0.8 nm bis 1.5 nm (Abstand der Schichtoberkante zur folgenden Schichtoberkante). Hierbei ist es möglich, den Schichtabstand weiter zu vergrössern, indem man das Schichtsilikat beispielsweise mit Polyamidmonomeren, z. B. bei Temperaturen von 25 °C bis 300 °C, vorzugsweise von 80 °C bis 280 °C und insbesondere von 80 °C bis 160 °C über eine Verweilzeit von in der Regel 5 bis 120 Minuten, vorzugsweise von 10 bis 60 Minuten, umsetzt (Quellung). Je nach Art der Verweilzeit und der Art des gewählten Monomeren vergrössert sich der Schichtabstand zusätzlich um 1 nm bis 15 nm, vorzugsweise um 1 nm bis 5 nm. Die Länge der Plättchen beträgt üblicherweise bis zu 800 nm, vorzugsweise bis zu 400 nm. Etwa vorhandene oder sich aufbauende Präpolymere tragen in der Regel ebenfalls zur Quellung der Schichtsilikate bei.

Die quellfähigen Schichtsilikate sind durch ihre Ionenaustauschkapazität CEC (meq/g) und ihren Schichtabstand  $d_L$  charakterisiert. Typische Werte für CEC liegen bei 0,7 bis 0,8 meq/g. Der Schichtabstand bei einem trockenen un-behandeltem Montmorillonit liegt bei 1 nm und steigt durch Quellung mit Wasser oder Belegung mit organischen Verbindungen auf Werte bis zu 5 nm.

25

Beispiele für Kationen, die für Austauschreaktionen eingesetzt werden können, sind Ammoniumsalze von primären Aminen mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen wie Hexanamin, Decanamin, Dodecanamin, Stearylamine, hydrierte Fettsäureamine oder auch quarternäre Ammoniumverbindungen sowie Ammoniumsalze von  $\alpha$ -, $\omega$ -Aminosäuren mit mindestens 6 Kohlenstoffatomen.

30



Als Anionen eignen sich Chloride, Sulfate oder auch Phosphate. Neben Ammoniumsalzen können auch Sulfonium- oder Phosphoniumsalze wie beispielsweise Tetraphenyl- oder Tetrabutylphosphoniumhalogenide zur Verwendung kommen.

5 Da üblicherweise Polymere und Mineralien sehr unterschiedliche Oberflächenspannungen besitzen, können erfindungsgemäß zusätzlich zum Kationenaustausch auch Haftvermittler zur Behandlung der Minerale verwandt werden. Hierbei eignen sich Titanate oder auch Silane wie  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilan.

10

Die Erfindung soll nun an Hand der nachfolgenden Beispiele und Resultate weiter erläutert werden:

15

Als erfindungsgemässe Beispiele wurden 2 Polyamid Nanocomposit-Formulierungen hergestellt mit Zusätzen an organisch modifiziertem Schichtsilikaten von 5 Gew.-% und 8 Gew.-%. Als Polyamid Matrix wurde ein amorphes, teilaromatisches Copolyamid 6I/6T (Isophthalsäure/Terephthalsäure = 2/1) verwendet, welches unter dem Namen Grivory G21, der Firma EMS-CHEMIE AG im Handel erhältlich ist.

20

Als Vergleichsbeispiel wurde ein PA 6, welches unter dem Namen „Grilon F 40 NL“, der Firma EMS-CHEMIE AG im Handel erhältlich ist, mit 5 Gew.-% modifiziertem Schichtsilikat hergestellt. Die Herstellung des Polyamid-Nanocomposites erfolgte durch Zugabe von speziell modifiziertem Schichtsilikat.

25

Erfindungsgemäß können somit, wie oben beschrieben ist, Schichtsilikate eingesetzt werden, die z.B. mit Onium-Ionen modifiziert worden sind. Solche modifizierten Schichtsilikate sind von mehreren Firmen kommerziell erhältlich, z.B.

30

Südchemie (D), Southern Clay Products (USA), Nanocor (USA), CO-OP (J). Bei den für die Vergleichsbeispiele und erfindungsgemässen Beispiele verwendeten, modifizierten Schichtsilikaten handelt es sich um mit quartären Ammoniumionen

behandelten Montmorillonit. Die Liganden des Stickstoffs sind dabei Methyl, Hydroxyethyl und hydrierter Talg bzw. nichthydrierter Talg.

Das compoundierte Material wurde anschliessend granuliert und bei 90 °C während 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die compoundierten Polyamid Schichtsilikat-Materialien wurden auf einer Giessfilm Anlage der Firma Dr. Collin GmbH, Extruder Typ "3300 D30x25D", Abzug Typ "136/350", auf folgende Weise zu Folien verarbeitet. Die Granulate wurden in einem konventionellen Einschnucken, 3 Wärmezonen Extruder, mit einem Temperaturprofil von 250 °C bis 260 °C aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde durch eine Breitschlitzdüse mit einem Düsenspalt von 0.5 mm direkt auf einer Kühlrolle mit Abzugsgeschwindigkeit von 8 m/min, und mit einer eingestellten Temperatur von 130 °C abgezogen.

Mit der obigen Anordnung wurden Folien mit einer Dicke von ca. 50 µm produziert:

In den Vergleichsbeispielen I (aliphatisches Polyamid) und III (teilaromatisches Polyamid) wurden keine Schichtsilikate zugesetzt. Die Beispiele IV und V repräsentieren eine erfindungsgemässe Kombination von teilaromatischem Polyamid und Schichtsilikaten:

Vergleichsbeispiel I	PA 6	"Grilon F40 NL"
Vergleichsbeispiel II	PA 6 + 5 Gew.-% Schichtsilikat	
Vergleichsbeispiel III	PA 6I/6T	"Grivory G21"
erfindungsgemässes Beispiel IV	PA 6I/6T + 5 Gew.-% Schichtsilikat	
erfindungsgemässes Beispiel V	PA 6I/6T + 8 Gew.-% Schichtsilikat	

An aus den Materialien der Vergleichsbeispiele bzw. der erfindungsgemässen Beispiele hergestellten Folien wurden folgende Messungen vorgenommen:

Die Oxygen Transmission Rate (OTR) (Sauerstoffdurchlässigkeit) wurde mittels eines Mocon Messgerätes Typ "Oxtrans 100" bei 23 °C und bei 0 % relativer

Feuchtigkeit und bei 85 % relativer Feuchtigkeit ("r.F.", vgl. Tabelle 5) gemessen.

Die UV Absorptionswerte wurden mittels eines Perkin-Elmer Lambda "15  
 5 UV/VIS" Spectrophotometers ermittelt. Die Messungen erfolgten in einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 400 nm. Die Aufzeichnung der Lichttransmission erfolgte im gemessenen Wellenlängenbereich auf einer Skala zwischen 0 % bis 100 %. Die Beurteilung der Verbesserung der UV Barriere erfolgte durch  
 10 Vergleich der Flächen unter den Absorptionskurven der verschiedenen Filme, wobei Versuchsbeispiel III, welches nur Grivory G21 ohne Schichtsilikat-Zusatz enthielt als 100 gesetzt worden ist.

Zusätzlich wurde die Lichttransmission auch im sichtbaren Wellenlängenbereich von 550 nm bestimmt, was einen Hinweis auf die Transparenz des Filmes er-  
 15 gibt. Die gefundenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

**Tabelle 3:**

20

	<b>Sauerstoff Durchlässigkeit</b>		<b>% Transmission von</b>	
	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> Tag Bar 23°C/0 % r.F.	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> Tag Bar 23°C/85 % r.F.	UV im Vergleich zu Grivory G21 bei 200-400 nm	Licht bei 550 nm
Vergleichs- Beispiel I	25	70	63	70
Vergleichs- Beispiel II	12	30	55	65
Vergleichs- Beispiel III	30	10	100	92
<b>Beispiel IV</b>	<b>14</b>	<b>5</b>	<b>79</b>	<b>85</b>
<b>Beispiel V</b>	<b>13</b>	<b>4</b>	<b>63</b>	<b>82</b>

Wie die Messresultate der beiden erfindungsgemässen Beispiele IV und V zeigen, weisen diese Folien gegenüber den Vergleichsbeispielen stark verbesserte Werte bezüglich den Sauerstoffdiffusionen und UV-Absorptionen auf. Die in der  
 25 Tabelle 3 unter den Vergleichsbeispielen I und II gefundenen, relativ guten

Werte für die UV Absorptionen der PA 6 Filmproben sind mit einer reduzierten Transparenz gegenüber den 6I/6T-Varianten zu erklären. Die Messung der Lichttransmissions-Werte bei 550 nm zeigen klar diese reduzierte Lichtdurchlässigkeit auf.

5

Die verwendeten, aromatische Gruppen enthaltenden Polyamide besitzen bereits eine gute UV Barriere Wirkung, obwohl diese Polyamide gleichzeitig auch eine hohe Transparenz aufweisen. Der Zusatz eines Schichtsilikates zu diesen speziellen Polyamiden erhöht die gute UV Barriere weiter, ohne dass dabei die ausgezeichnete Transparenz dieser Produkte wesentlich beeinträchtigt wird.

10

In den folgenden Tabellen werden beispielhafte Parameter des erfindungsgemässen Verfahrens den Parametern in Vergleichsbeispielen gegenüber gestellt:

15

#### Basispolymer A (Tabelle 4):

Versuchs- Nummer	Dosier- stelle für das Basis- Polymer A	Modifiziertes Schicht- silikat			Durch- satz [kg/h]	Vaku- um [mbar ]	Schne- cke	Folien- note
		Typ	Menge [Gew.- %]	Dosier- stelle				
Vgl.-Bsp. 1	Einzug	G	5	Einzug	10	150	D	*
Vgl.-Bsp. 2	Einzug	G	5	SF	15	150	D	*
Vgl.-Bsp. 3	Einzug	G	5	MB	20	150	D	*
Vgl.-Bsp. 4	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	D	*
Vgl.-Bsp. 5	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	E	9,19
Beispiel 1	Einzug + SF	G	5	Schmelze	20	150	E	0.67
Beispiel 2	Einzug + SF	H	4.5	Schmelze	20	150	E	0.21
Beispiel 3	Einzug + SF	G	5	Schmelze	20	50	F	1.80
Beispiel 4	Einzug + SF	H	4.5	Schmelze	20	50	F	0.80

Als Basispolymer A wurde jeweils PA 6I/6T verwendet. Der Wechsel zu einer anderen Schnecke verbessert die Folienqualität in Vergleichsbeispiel 5 soweit, dass eine Foliennote bestimmt werden kann. Eine Foliennote um 10 ist aber noch nicht ausreichend. Erst durch eine Kombination aller erfindungsgemässen Massnahmen (vgl. Beispiele 1 bis 4), wird eine sehr starke Verbesserung der Foliennote erreicht.

25

**Basispolymer B (Tabelle 5):**

Versuchs- Nummer	Dosier- stelle für das Basis- Polymer B	Modifiziertes Schicht- silikat			Durch- satz [kg/h]	Vaku- um [mbar]	Schne- cke	Folien- note
		Typ	Menge [Gew.- %]	Dosier- stelle				
Vgl.-Bsp. 6	Einzug	G	5	SF	15	150	D	*
Vgl.-Bsp. 7	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	D	**
Vgl.-Bsp. 8	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	E	11.62
Beispiel 5	Einzug + SF	G	5	Schmelze	20	150	E	0.37
Beispiel 6	Einzug + SF	H	4.5	Schmelze	20	150	E	0.62
Beispiel 7	Einzug + SF	G	5	Schmelze	20	50	F	1.43

Als Basispolymer B wurde jeweils PA 6 / PA 6I/6T - Blend verwendet. Im Ver-  
5 gleichtsbeispiel 7 bringt schon die Aufteilung des Basispolymeren B in zwei Teile  
und die Dosierung derselben an verschiedenen Stellen eine Verbesserung der  
Folienqualität. Die Bestimmung einer Foliennote wird aber erst möglich, wenn  
auch die Schneckenengeometrie geändert wird. Wiederum wird erst durch die  
Kombination aller erfindungsgemässen Massnahmen (vgl. Beispiele 5 bis 7) eine  
10 sehr starke Verbesserung der Foliennote erreicht.

**Basispolymer C (Tabelle 6):**

Versuchs- Nummer	Dosier- stelle für das Basis- Polymer C	Modifiziertes Schicht- silikat			Durch- satz [kg/h]	Vaku- um [mbar]	Schne- cke	Folien- note
		Typ	Menge [Gew.- %]	Dosier- stelle				
Vgl.-Bsp. 9	Einzug	G	5	Einzug	10	150	D	*
Vgl.-Bsp. 10	Einzug	G	5	SF	15	150	D	*
Vgl.-Bsp. 11	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	D	**
Vgl.-Bsp. 12	Einzug + SF	G	5	Einzug	20	150	E	21.02
Beispiel 8	Einzug + SF	H	4.5	Schmelze	20	150	E	3.40
Beispiel 9	Einzug + SF	G	5	Schmelze	20	50	F	4.40
Beispiel 10	Einzug + SF	G	3.2	Schmelze	20	50	F	5.61

15

Als Basispolymer C wurde jeweils PA MXD6/MXDI verwendet. Auch im Ver-  
gleichsbeispiel 11 wird durch die Aufteilung des Basispolymeren in zwei Teile  
und die Dosierung derselben an verschiedenen Stellen des Extruders eine Ver-  
besserung der Folienqualität erreicht. Die Bestimmung einer Foliennote wird

aber ebenfalls erst möglich, wenn auch die Schneckengeometrie geändert wird. Je nach verwendetem Schichtsilikat wird erst durch eine nochmalige Änderung der Schneckengeometrie und die Kombination aller erfindungsgemässen Massnahmen (vgl. Beispiele 8 bis 10) eine starke Verbesserung der Foliennote erreicht.

Legende zu den Tabellen 4 bis 6:

SF: Sidefeeder

- |    |                        |  |
|----|------------------------|--|
| 10 | MB: Masterbatch:       | 1. Extrusion: Herstellung MB (Verhältnis Granulat : mod. Schichtsilikat ca. 70/30). Beides in Einzug.<br>2. Extrusion: Einarbeitung MB in Restgranulat. Beides in Einzug.  |
| 15 | Mod. Schichtsilikat: G | Montmorillonit, Modifikation:<br>quartäre Ammoniumverbindung mit Methyl, bis-Hydroxyethyl, hydriertem Talg;  |
|    | H                      | Montmorillonit, Modifikation:<br>quartäre Ammoniumverbindung mit Methyl, bis-Hydroxyethyl, Talg;   |
| 20 | Schnecken:             | D Dosierung des modifizierten Schichtsilikats in die Schmelze nicht möglich;<br>E Keine gute Mischwirkung zwischen Schichtsilikatzugabe und Sidefeeder;<br>F Gute Mischwirkung zwischen Schichtsilikatzugabe und Sidefeeder; |
| 25 | Foliennote: -          | * sehr schlechte Folienqualität: Bestimmung der Foliennote nicht möglich.<br>** schlechte Folienqualität: Bestimmung der Foliennote nicht möglich.   |

30

In überraschender Weise hat sich damit gezeigt, dass die beste Folienqualität erreicht wird, wenn ein kleiner Teil A (vorzugsweise 8 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 12 Gew.-%) des Granulats des Basispolymeren in den

Einzug dosiert, der Hauptteil B aber erst später über einen Sidefeeder zugegeben wird. Das modifizierte Schichtsilikat (vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 5 Gew.-%, ganz speziell bevorzugt 2.5 bis 5 Gew.-%) wird dabei in die Schmelze des Granulatanteils A dosiert, und dies vorzugsweise  
5 ohne Verwendung eines Sidefeeders, einfach durch Gravitation. Alle Angaben in Gew.-% beziehen sich auf die Summe der Rezepturbestandteile von 100 Gew.-%.

Die Extrusionsparameter (tiefes Temperaturprofil, hohe Drehzahl, hoher Durchsatz) und die Schnecken-geometrie sind vorzugsweise so gewählt, dass eine hohe Scherung erreicht wird. Die Drehzahl der Schnecke beträgt dabei vorzugsweise mehr als 200 Umdrehungen pro Minute (U/min). Besonders bevorzugt ist eine Drehzahl von mindestens 300 U/min, ganz speziell bevorzugt ist eine Drehzahl von 400 U/min.

15 Die Schnecken-geometrie ist ebenfalls von Bedeutung. Es ist eine gute Aufschmelzung des Granulatanteils A, z.B. durch Knetblöcke zu gewährleisten, bevor das Schichtsilikat hinzukommt. Nach dessen Zugabe und vor dem Sidefeeder ist nochmals eine gute Mischwirkung notwendig. Nach dem Sidefeeder  
20 muss ausreichend Knet- und Mischwirkung zur Verfügung gestellt werden. Auch Verweilzeit steigernde Massnahmen wirken sich positiv auf das Ergebnis aus, dürfen jedoch nicht zu einem übermässigen Abbau des Basispolymeren führen. Die verwendeten Schnecken-geometrien sind in Tabelle 1 zusammen gestellt. Ausserdem sollte die Schnecke vorzugsweise so gestaltet sein, dass zur Entgasung das Anlegen von Vakuum vor der Düse möglich ist. Dabei wird ein Druck  
25 bzw. ein Vakuum von weniger als 200 mbar bevorzugt; besonders bevorzugt wird ein Druck bzw. ein Vakuum von weniger als 50 mbar.

Ein hoher Durchsatz ist auch bevorzugt. Für den verwendeten Doppelschnecken-Extruder (WP ZSK 25) stellt ein Durchsatz von 20 kg/h in Kombination mit diesen Rezepturen das Maximum dar. Allgemein sollte immer im oberen Viertel des Durchsatz- und Drehzahlbereichs des verwendeten Extruders gearbeitet werden, bevorzugt am oberen Durchsatz- und Drehzahl-limit. Das Durchsatzlimit

wird durch das maximal mögliche Drehmoment bei den gewünschten tiefen Temperaturen bestimmt.

Die am Extruder eingestellten Temperaturen sind, bezogen auf den Schmelzpunkt und die Schmelzviskosität des Polymeren, eher tief zu wählen. Bevorzugt werden Temperaturen, die 10 °C bis 20 °C tiefer als beim Einarbeiten von anderen Füllstoffen liegen. Bei amorphen Basispolymeren bewähren sich meist 10 °C bis 40 °C, bevorzugt 20 °C bis 40 °C tiefere Temperaturen (bezogen auf das gesamte T-Profil am Extruder) als üblich.

10

Für die Verarbeitung von PA 6I/6T, PA 6 / PA 6I/6T – Blends und PA MXD6/MXDI wurde das folgende Temperaturprofil eingestellt: Einzug 10 °C, ansteigende Temperatur von 220 °C bis 240 °C, Düsentemperatur 240 °C. Es wurde bei einer Schneckendrehzahl von 400 U/min gearbeitet.

15

Die erfindungsgemäss hergestellten Polyamid-Nanocomposites lassen sich mittels konventionellen Kunststoffverarbeitungsverfahren zu verschiedensten Artikeln verarbeiten, z.B. Folien, Tuben, Beuteln, Flaschen und Behältern. Diese lassen sich entweder durch Monoextrusions- oder Coextrusionsmethoden herstellen. Geeignete Kunststoffverarbeitungsverfahren Blas- oder Flachfolienverfahren, Extrusionsblasformverfahren, Spritzstreckblasformverfahren, Spritzblasformverfahren, Rohrextrusionsverfahren und Laminatverfahren.

20

Ausserdem bietet die Verwendung des erfindungsgemässen Verfahrens zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites die Möglichkeit der Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren, etc. auch mit grösseren Wandstärken. Bevorzugte, an sich bekannte Verarbeitungsverfahren umfassen Spritzguss-, Gasinnendruck- und Profil-Extrusionsverfahren sowie das Blasformen mittels Standard-Extrusions-, 3D-Extrusions- und Saugblasformverfahren. Formkörper umfassen beispielsweise Kühlerrohre, Kühlerwasserkästen, Ausgleichsbehälter und andere Medien (insbesondere Medien mit höherer Temperatur) führende Rohre und Behälter, wie sie etwa in der Herstellung von Verkehrsmitteln, wie Autos, Flugzeugen, Schiffen etc. verwendet werden.

25

30



Die Verpackungsartikel können als Monoschicht- oder als Mehrschichtverpackungen ausgebildet sein, wobei bei Mehrschichtverpackungen das Polyamid-Nanocomposit-Material als Aussenschicht, als Zwischenschicht oder auch als innerste Schicht in direktem Kontakt mit dem verpackten Erzeugnis eingesetzt werden kann.

Eine weitere Form der Erfindung betrifft auch die Kombination dieser Polyamid-Nanocomposites zusammen mit einem Mehrschichtverbund. Durch den Einsatz von Schichtsilikaten in einer Barrierschicht, wird die Barrierewirkung dieser Schicht weiter verbessert. Dadurch wird es möglich, die Schichtdicke der Barrierschicht für die Erzielung eines bestimmten, benötigten Barriereeffektes zu reduzieren. Da das Barrierematerial in Mehrschichtverbunden meistens den teuerste Bestandteil einer Verpackung darstellt, so lässt sich auf diese Weise das gesamte Verpackungssystem verbilligen. Eine weitere Verbilligungsmöglichkeit für die Verpackung besteht in der hervorragenden UV Barrierewirkung der teilaromatischen Polyamid Nanocomposites. Durch den Einsatz dieser Polymerformulierungen lässt sich der Gebrauch der teuren, speziellen, organischen UV Absorber reduzieren oder gänzlich eliminieren, wodurch weitere Kosten für das erforderliche Verpackungssystem eingespart werden können. Organische UV Absorber unterliegen auch einer gewissen Migration was zu Probleme bezüglich der Lebensmitteltauglichkeit von Verpackungsmaterialien führen kann.

Als Beispiele für mögliche Anwendungen der vorliegenden Erfindung im Verpackungsbereich, ohne einschränkende Wirkung des Geltungsbereiches der Erfindung, sind beispielsweise Verpackungen von Halbfabrikaten und Produkten, wie Lebensmittel, Fleischwaren, Käse bzw. Milchprodukten, Zahnpasten, Kosmetikprodukten, Getränken, Farben, Lacken oder Putzmitteln. Solche Verpackungen umfassen Zahnpasta-Tuben, Tuben für Kosmetikprodukte und Lebensmittel, Verpackungen für kosmetische Produkte, Körperpflege, Putzmittel, Getränke, Lebensmittelprodukte etc..

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass anspruchsvolle Verpackungsprobleme durch die Wahl von speziellen Polyamiden, welche als Matrixpolyamide

eingesetzt werden und durch ein spezielles Compoundiervverfahren, gelöst werden können. In Frage kommen Polyamide, welche aromatische Komponenten enthalten. Geeignete Polyamide dieses Typs können PA 6I/6T, PA 6 / PA 6I/6T – Blends enthalten oder Copolyamide, hergestellt aus HMDA und/oder MXDA und aliphatischen- und/oder aromatischen Dicarbonsäuren sein. Zudem ist auch die 5 erfindungsgemässe Verarbeitung von auf Lactamen (Lactam-6, -11, -12) basierenden Polyamiden oder anderen Polymeren möglich.

Mittels Verwendung des erfindungsgemässen Verfahrens hergestellte Verpackungen gewähren vor allem, verderblichen Verpackungsgütern, welche sich 10 empfindlich gegen eine Durchlässigkeit der Verpackungshüllen gegenüber Gasen zeigen, insbesondere gegen Sauerstoff und Kohlendioxid, eine verlängerte Haltbarkeit. Solche Verpackungen zeigen auch eine verbesserte Barrierewirkung gegenüber Gewürzen und Aromastoffen wie ätherischen Ölen. Die Verpackungen zeigen ebenfalls eine unerwartete Reduktion der Transmission von UV- 15 Licht.

## Patentansprüche

- 5     1.    Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites aus Basispoly-  
meren und aus organisch modifizierten Schichtsilikaten in einem Doppel-  
schnecken-Extruder mit einem Einzug und einem Sidefeeder, **dadurch**  
10       **gekennzeichnet, dass** ein Teil (A) von 8 bis 15 Gew.-% eines Granulats  
des Basispolymeren in den Einzug des Doppelschnecken-Extruders dosiert  
und der Hauptteil (B) dieses Granulats des Basispolymeren über den Side-  
feeder des Doppelschnecken-Extruders zugegeben wird, und dass 2 bis 8  
Gew.-% des organisch modifizierten Schichtsilikats in die Schmelze des  
Granulatanteils (A) des Basispolymeren dosiert werden, wobei sich die Re-  
zepturbestandteile zu einer Summe von 100 Gew.-% addieren.
- 15       2.    Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Teil (A)  
von 10 bis 12 Gew.-% des Granulats des Basispolymeren in den Einzug  
des Doppelschnecken-Extruders, und dass 2 bis 5 Gew.-% des organisch  
modifizierten Schichtsilikats in die Schmelze des Granulatanteils (A) des  
20       Basispolymeren dosiert werden, wobei sich die Rezepturbestandteile zu ei-  
ner Summe von 100 Gew.-% addieren.
- 25       3.    Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das  
organisch modifizierte Schichtsilikat durch Gravitation und ohne Verwen-  
dung eines Sidefeeders in die Schmelze des Granulatanteils (A) dosiert  
wird.
- 30       4.    Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **da-  
durch gekennzeichnet, dass** eine Extruderschnecke entsprechend des  
Typs E oder F verwendet wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Schmelze des Polyamid-Nanocomposits vor der Düse des Doppelschnecken-Extruders einem Druck von weniger als 200 mbar ausgesetzt wird.  
5
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basispolymere aromatische Komponenten enthalten.
- 10 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basispolymeren aus HMDA und/oder MXDA und aliphatischen- und/oder aromatischen Dicarbonsäuren hergestellt sind.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basispolymeren aus Lactamen hergestellt sind.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Basispolymere PA 6, PA 6I/6T, oder PA 6 / PA  
20 6I/6T – Blends, oder PA MXD6/MXDI verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Basispolymer amorphes, teilaromatisches Copolyamid PA 6I/6T verwendet wird.
- 25 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als organisch modifiziertes Schichtsilikat modifizierte Dreischichtsilikate verwendet werden.
- 30 12. Verfahren zur Herstellung von transparenten Verpackungsmitteln mit hoher UV Absorption, sowie mit verbesserter Gas- und Aroma-Barriere, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Verfahrensschritte zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites gemäss einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 11 umfasst.

13. Verpackungsmittel mit hoher UV Absorption, sowie verbesserter Gas- und Aromabarriere, welches mit einem Verfahren hergestellt ist, das die Herstellung von Polyamid-Nanocomposites aus aromatische Komponenten enthaltenden Basispolymeren und aus organisch modifizierten Schichtsilikaten in einem Doppelschnecken-Extruder mit einem Einzug und einem Sidefeeder umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur Herstellung des Polyamid-Nanocomposites ein Teil (A) von 8 bis 15 Gew.-% eines Granulats des Basispolymeren in den Einzug des Doppelschnecken-Extruders dosiert und der Hauptteil (B) dieses Granulats des Basispolymeren über den Sidefeeder des Doppelschnecken-Extruders zugegeben wird, und dass 2 bis 8 Gew.-% des modifizierten Schichtsilikats in die Schmelze des Granulatanteils (A) des Basispolymeren dosiert werden, wobei sich die Rezepturbestandteile zu einer Summe von 100 Gew.-% addieren.
14. Verpackungsmittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** es eine Monoschicht- oder Mehrschichtstruktur aufweist.
15. Verpackungsmittel nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyamid-Nanocomposit bei einer Mehrschichtstruktur die Aussenschicht, die Zwischenschicht oder die innerste Schicht bildet, wobei die innerste Schicht zum direkten Kontakt mit dem zu verpackenden Erzeugnis ausgebildet ist.
16. Verpackungsartikel, **dadurch gekennzeichnet, dass** er Verpackungsmittel nach einem der Ansprüche 13 bis 15 in Folien-, Beutel-, Flaschen-, Tuben- oder Rohr-Form umfasst.
17. Verwendung von Verpackungsmitteln nach einem der Ansprüche 13 bis 15 bzw. von Verpackungsartikeln gemäss Anspruch 16 zur Verpackung von Halbfabrikaten und Produkten, wie Lebensmittel, Fleischwaren, Käse bzw. Milchprodukten, Zahnpasten, Kosmetikprodukten, Getränken, Farben, Lacken oder Putzmitteln.

18. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern, Hohlkörpern, Halbzeugen, Platten, Rohren und dergleichen, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Verfahrensschritte zur Herstellung von Polyamid-Nanocomposites gemäss einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 11 umfasst.
- 5
19. Formkörper, der mit einem Verfahren hergestellt ist, das die Herstellung von Polyamid-Nanocomposites aus Basispolymeren und aus organisch modifizierten Schichtsilikaten in einem Doppelschnecken-Extruder mit einem Einzug und einem Sidefeeder umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- 10 zur Herstellung des Polyamid-Nanocomposites ein Teil (A) von 8 bis 15 Gew.-% eines Granulats des Basispolymeren in den Einzug des Doppelschnecken-Extruders dosiert und der Hauptteil (B) dieses Granulats des Basispolymeren über den Sidefeeder des Doppelschnecken-Extruders zugegeben wird, und dass 2 bis 8 Gew.-% des modifizierten Schichtsilikats in
- 15 die Schmelze des Granulatanteils (A) des Basispolymeren dosiert werden, wobei sich die Rezepturbestandteile zu einer Summe von 100 Gew.-% addieren.
- 20
20. Formkörper nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Basispolymere aromatische Komponenten enthalten oder aus Lactamen hergestellt sind.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CH 03/00077

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J3/20 C08J3/22 C08K3/34 C08K7/00 C08K9/04  
C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 34372 A (EASTMAN CHEM CO) 15 June 2000 (2000-06-15) page 23, line 1 -page 24, line 30 page 25, line 20 -page 27, line 13; claims 1-96	1-20
A	EP 1 156 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21 November 2001 (2001-11-21) paragraph '0027! - paragraph '0035!; claim 12	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 April 2003

Date of mailing of the international search report

22/04/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 03/00077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0034372	A	15-06-2000	AU 2044600 A	26-06-2000
			BR 9916040 A	15-01-2002
			EP 1144494 A1	17-10-2001
			JP 2002531663 T	24-09-2002
			US 2002137834 A1	26-09-2002
			WO 0034372 A1	15-06-2000
			US 2003013796 A1	16-01-2003
			US 6376591 B1	23-04-2002
			US 6384121 B1	07-05-2002
EP 1156073	A	21-11-2001	AU 4611801 A	22-11-2001
			EP 1156073 A1	21-11-2001
			JP 2002038006 A	06-02-2002
			US 2001056148 A1	27-12-2001



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00077

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J3/20 C08J3/22 C08K3/34 C08K7/00 C08K9/04  
C08L77/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 34372 A (EASTMAN CHEM CO) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 23, Zeile 1 -Seite 24, Zeile 30 Seite 25, Zeile 20 -Seite 27, Zeile 13; Ansprüche 1-96	1-20
A	EP 1 156 073 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 21. November 2001 (2001-11-21) Absatz '0027! - Absatz '0035!; Anspruch 12	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&amp;\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. April 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

22/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 03/00077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0034372 A	15-06-2000	AU 2044600 A	26-06-2000
		BR 9916040 A	15-01-2002
		EP 1144494 A1	17-10-2001
		JP 2002531663 T	24-09-2002
		US 2002137834 A1	26-09-2002
		WO 0034372 A1	15-06-2000
		US 2003013796 A1	16-01-2003
		US 6376591 B1	23-04-2002
		US 6384121 B1	07-05-2002
EP 1156073 A	21-11-2001	AU 4611801 A	22-11-2001
		EP 1156073 A1	21-11-2001
		JP 2002038006 A	06-02-2002
		US 2001056148 A1	27-12-2001